

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04066632
PUBLICATION DATE : 03-03-92

APPLICATION DATE : 04-07-90
APPLICATION NUMBER : 02176871

APPLICANT : MITSUBISHI MATERIALS CORP;

INVENTOR : YABUKI TATSUMORI;

INT.CL. : C22C 19/03 C22C 19/00 C22C 30/00

TITLE : HYDROGEN STORAGE NI-ZR SERIES ALLOY

ABSTRACT : PURPOSE: To offer a hydrogen storage alloy, excellent in corrosion resistance to an alkaline electrolyte, decreasing the self-discharge of a storage battery and securing a high discharging capacity over a long cycle life by limiting the componental compsn. of an Ni-Zr series alloy.

CONSTITUTION: An alloy having a compsn. contg., by weight, 10 to 37% Zr, 5 to 30% Ti, 5 to 30% Mn, 1 to 30% Fe, 0.001 to 0.5% Pt or Au, 0.01 to 15% W and the balance Ni with inevitable impurities and having an $MgZr_2$ crystalline structure is prepd. If required, 0.1 to 16% Cu and/or 0.05 to 10% Cr are added to the above compsn. In this way, this alloy has excellent corrosion resistance to an alkaline electrolyte, decreases the self-discharge of a storage battery when it is used particularly as the active material in the negative pole of a closed Ni-hydrogen storage battery and can furthermore secure a high discharging capacity over a long cycle life.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平4-66632

⑬ Int. Cl.⁸
C 22 C 19/03
19/00
30/00

識別記号 庁内整理番号
F 8928-4K
8015-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)3月3日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水素吸蔵Ni-Zr系合金

⑯ 特 願 平2-176871

⑰ 出 願 平2(1990)7月4日

⑱ 発 明 者 土 井 英 和 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 矢 吹 立 壽 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵Ni-Zr系合金

2. 特許請求の範囲

(1) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、
Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、
Pt または Au : 0.001~0.5%、
W : 0.01~15%、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

(2) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、
Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、
Pt または Au : 0.001~0.5%、
W : 0.01~15%、

を含有し、さらに、

Cu : 0.1~10%、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

(3) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、
Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、
Pt または Au : 0.001~0.5%、
W : 0.01~15%、

を含有し、さらに、

Cr : 0.05~10%、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

(4) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、
Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、
Pt または Au : 0.001~0.5%、
W : 0.01~15%、

を含有し、さらに、

Cu : 0.1 ~ 18%、 Cr : 0.05 ~ 10%、
を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる
組成(以上重量%)を有することを特徴とする
MgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni・
Zr系合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、MgZn₂型結晶構造、すなわち
六方晶C14型結晶構造をもち、特に密閉型Ni・
水素蓄電池の負極活物質として用いるのに適した
水素吸蔵Ni・Zr系合金に関するものである。

(従来の技術)

一般に、密閉型Ni・水素蓄電池が、水素吸蔵
合金を活性物質として用いてなる負極と、Ni正極
と、さらにセパレータおよびアルカリ電解液で構
成され、かつ前記負極を構成する水素吸蔵合金に
は、

- (a) 室温付近での水素吸蔵・放出能が大きい。
- (b) PCT曲線における室温付近の温度でのブ

構造、すなわち六方晶C14型結晶構造をもった水
素吸蔵合金は、多数の水素吸蔵合金が提案さ
れている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、すでに提案されているいずれの水素吸
蔵合金も密閉型Ni・水素蓄電池の負極活物質と
して用いる場合に要求される上記の性質をすべて
満足して具備するものではなく、より一層の開発
が望まれているのが現状である。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、
特に密閉型Ni・水素蓄電池の負極活物質として
用いるのに適した水素吸蔵合金を開発すべく研究
を行なった結果、重量%で(以下%は重量%を示
す)、

Zr : 10 ~ 81%、 Ti : 5 ~ 80%、
Mn : 5 ~ 80%、 Fe : 1 ~ 80%、
PtまたはAu : 0.001 ~ 0.5%、
W : 0.01 ~ 15%、

を含有し、さらに必要に応じて、

ラト一圧に相当する平衡水素解離圧が比較的低い
(5気圧以下)。

(c) アルカリ電解液中で耐食性および耐久性
(耐劣化性)がある。

(d) 水素酸化能(触媒作用)が大きい。

(e) 水素の吸蔵・放出の繰返しに伴う酸化が
起り難い。

(f) 無(低)公害である。

(g) 低コストである。

以上(a)~(g)の性質を具備することが望まれ、
さらにこのような性質を具備した水素吸蔵合金を
負極の活物質として用いてなる密閉型Ni・水
素蓄電池は、大きな放電容量、長い充・放電サイク
ル寿命、すぐれた急速充・放電特性、および低自
己放電などの好ましい性能を発揮するようになる
ことも良く知られるところである。

したがって、特に密閉型Ni・水素蓄電池の負
極を構成する活物質として用いるのに適した水素
吸蔵合金の開発が盛んに行なわれ、例えば特開昭
81-45583号公報に記載されるMgZn₂型結晶

Cu : 0.1 ~ 18%、 Cr : 0.05 ~ 10%、

のうちの1種または2種を含有し、残りがNi
と不可避不純物からなる組成を有する水素吸蔵
Ni・Zr系合金は、MgZn₂型結晶構造(六
方晶C14型結晶構造)をもち、密閉型Ni・水
素蓄電池の負極活物質として用いる場合に要求され
る上記(a)~(g)の性質を十分満足した状態で具
備し、したがってこれを負極活物質として用いた
密閉型Ni・水素蓄電池は、大きなエネルギー密
度と電気容量をもち、かつ長いサイクル寿命を示
すようになるほか、自己放電が小さくなり、さら
に高率充・放電特性にもすぐれ、無公害および低
コストと合わせて、すぐれた性能を発揮するよう
になるという研究結果を得たのである。

この発明は、上記研究結果にもとづいてなされ
たものであって、以下に上記水素吸蔵Ni・Zr
系合金の成分組成を上記の通りに限定した理由を
説明する。

(a) ZrおよびTi

これらの成分には、共存した状態で合金に望ま

特開平4-66632 (3)

しい水素吸蔵・放出特性を具備せしめると共に、室温における平衡水素解離圧（プラトー圧）を、例えば5気圧以下に低下させる作用があるが、その含有量がそれぞれZr:10%未満およびTi:5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方Zrの含有量が37%を越えると、放電容量の水素解離圧依存の点では問題はないが、水素吸蔵・放出能が低下するようになり、またTiの含有量が30%を越えると、平衡水素解離圧が例えば5気圧以上に上昇するようになり、大きな放電容量を確保するためには高い水素解離圧を必要とするようになって蓄電池として好ましくないものとなることから、その含有量を、それぞれZr:10~37%、Ti:5~30%と定めた。

(b) Mn

Mn成分には、水素吸蔵・放出能を向上させ、かつアルカリ電解液中での合金の耐食性および耐久性を向上させるほか、蓄電池の負極活物質として用いた場合に自己放電を抑制する作用があるが、その含有量が5%未満では前記作用に所望の効果が

得られず、経済性を考慮して、その含有量をそれぞれ0.001~0.5%と定めた。

(c) W

W成分には、アルカリ電解液中での合金の耐食性を一段と向上させると共に、耐久性も向上させ、さらに蓄電池の負極活物質としての実用に際して自己放電を抑制する作用があるが、その含有量が0.01%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方、その含有量が15%を越えると、水素吸蔵・放出特性が損なわれるようになることから、その含有量を0.01~15%と定めた。

(d) Cu

Cu成分には、水素吸蔵・放出能の増大および平衡水素圧の適正化を一段と促進する作用があるので、必要に応じて含有されるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が16%を越えると、水素吸蔵・放出能の低下を招き、放電容量が低下するようになることから、その含有量を0.1~16%と定

められず、一方その含有量が30%を越えると、水素吸蔵・放出特性が損なわれるようになることから、その含有量を5~30%と定めた。

(e) Fe

Fe成分には、水素化合物を一段と安定化し、もって蓄電池性能の安定化に寄与する作用があるほか、Niの一部代替成分として用いてもNiによってもたらされる作用効果が損なわれることがないので、経済性を考慮して含有されるが、その含有量が1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が30%を越えると、水素吸蔵能が低下するようになることから、その含有量を1~30%と定めた。

(f) PtまたはAu

これらの成分には、水素吸蔵能を一段と増大させ、もってNi・水素蓄電池の負極活物質として用いた場合に放電容量を増加させて、その使用寿命の著しい延命化に寄与する作用があるが、その含有量がそれぞれ0.001%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方それぞれ0.5%を越え

めた。

(g) Cr

Cr成分には、水素吸蔵・放出能を低下させることなく、アルカリ電解液中での耐食性を一段と向上させる作用があるので、必要に応じて含有されるが、その含有量が0.05%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が10%を越えると、水素吸蔵・放出能が低下するようになることから、その含有量を0.05~10%と定めた。

【実施例】

つぎに、この発明の水素吸蔵Ni・Zr系合金を実施例により具体的に説明する。

通常の高周波誘導溶解炉を用い、Ar雰囲気中にてそれぞれ第1表に示される成分組成をもったNi・Zr系合金溶湯を調製し、鋼筒型に浇注してインゴットとした後、このインゴットをAr雰囲気中、900~1000℃の範囲内の所定温度に5時間保持の条件で焼鈍し、ついでジョークラッシュを用い、粗粉砕して直径2mm以下の粗粒とし、

種 別		成 分 組 成 (質量%)										蓄 電 池 の 特 性					腐食減量 (mg/cm ² /hr)	
		Zr	Ti	Mn	Fe	Pt	Au	W	Cu	Cr	V	Ni + 不純物	放 電 容 量(mAh/g)		容 量 保 存 率 (%)			
													140サイ クル後	230サイ クル後	420サイ クル後	240時間 放置後	480時間 放置後	
本 発 明 水 素 吸 収 合 金	1	10.2	12.1	15.8	10.7	—	0.007	0.15	—	—	—	低	263	274	256	68	56	2.4
	2	29.9	12.3	15.8	10.8	0.009	—	0.17	—	—	—	低	298	288	289	71	56	2.0
	3	36.8	12.8	15.8	10.8	0.008	—	0.16	—	—	—	低	312	302	276	78	61	1.8
	4	27.8	8.1	14.0	12.7	0.11	—	3.4	—	—	—	低	281	280	289	66	57	6.1
	5	27.5	29.9	14.8	12.8	—	3.10	3.3	—	—	—	低	302	291	272	70	60	2.2
	6	26.1	11.8	3.1	12.4	—	0.32	5.2	—	—	—	低	260	271	280	66	58	1.4
	7	26.9	11.2	29.7	12.3	0.30	—	5.4	—	—	—	低	278	287	281	65	57	0.7
	8	25.4	10.5	15.7	1.2	0.35	—	7.5	—	—	—	低	301	288	230	70	61	0.8
	9	22.5	10.4	13.8	25.5	—	0.84	7.3	—	—	—	低	279	287	281	64	57	6.8
	10	25.2	9.8	14.5	10.3	0.0011	—	3.9	—	—	—	低	276	282	280	65	60	4.3
	11	29.1	8.9	14.8	10.6	0.46	—	3.7	—	—	—	低	282	274	278	74	65	1.3
	12	23.5	10.1	15.0	8.8	—	0.0012	3.5	—	—	—	低	277	281	281	68	61	4.8
	13	25.6	10.8	11.1	9.9	—	0.48	3.6	—	—	—	低	265	275	277	74	68	1.4
	14	26.4	10.8	18.0	10.2	0.26	—	5.013	—	—	—	低	272	281	280	69	60	6.5
	15	26.5	10.6	15.8	10.0	—	0.24	14.6	—	—	—	低	285	278	287	73	62	0.11
	16	26.0	10.9	16.2	11.0	—	0.15	5.5	8.12	—	—	低	270	288	280	68	59	8.8

表 1 続 の 1

種 別		成 分 組 成 (質量%)										蓄 電 池 の 特 性					腐食減量 (mg/cm ² /hr)	
		Zr	Ti	Mo	Fe	Pt	Au	W	Cu	Cr	V	Ni + 不純物	放 電 容 量(mAh/g)		容 量 保 存 率 (%)			
													140サイ クル後	230サイ クル後	420サイ クル後	240時間 放置後		480時間 放置後
本 発 明 水 素 吸 収 合 金	17	28.1	18.8	18.1	11.1	0.652	0.11	8.4	15.2	—	—	低	298	272	284	63	37	0.8
	18	36.1	11.2	18.8	8.4	0.11	—	3.4	—	0.054	—	低	272	282	255	65	37	2.8
	19	28.3	11.4	15.9	8.8	0.87	0.05	8.8	—	9.7	—	低	281	258	250	71	62	0.11
	20	30.1	11.6	18.7	8.0	—	0.96	8.2	2.8	1.1	—	低	276	281	255	70	61	0.5
	21	20.4	18.8	15.8	6.1	0.08	0.87	5.1	4.9	7.2	—	低	279	267	281	73	63	0.12
	22	30.2	11.0	18.8	6.2	0.17	—	5.2	10.8	2.7	—	低	280	268	253	74	65	0.11
比 較 水 素 吸 収 合 金	1	8.7 [※]	12.3	15.7	10.6	—	0.008	0.16	—	—	—	低	253	233	101	50	41	8.6
	2	28.7 [※]	12.1	15.8	10.6	0.009	—	0.18	—	—	—	低	251	235	115	61	50	1.2
	3	27.5	3.9 [※]	14.2	12.5	0.18	—	3.5	—	—	—	低	248	231	214	58	42	8.1
	4	27.7	31.8 [※]	14.5	12.6	—	0.12	3.4	—	—	—	低	276	256	119	54	38	5.1
	5	26.9	11.2	4.1 [※]	12.5	—	0.33	5.1	—	—	—	低	257	238	122	55	40	2.9
	6	26.4	11.0	31.9 [※]	12.4	0.29	—	3.3	—	—	—	低	196	171	53	37	45	8.4
	7	23.8	18.8	15.7	31.6 [※]	—	0.32	7.4	—	—	—	低	281	257	244	50	39	8.7
	8	23.2	10.1	14.5	10.9	—	—	4.1	—	—	—	低	224	211	188	48	34	8.5
	9	28.5	10.4	18.2	10.1	—	0.29	—	—	—	—	低	220	218	201	49	37	14.1
	10	23.8	18.3	18.1	10.3	0.25	—	18.8 [※]	—	—	—	低	281	223	182	64	39	0.08
従来水素 吸収合金		24.1	14.2	—	—	—	—	—	—	—	30.5	低	218	201	188	17	5	18.8

(※印: 本発明範囲外)

表 1 続 の 2

さらにボールミルを用いて微粉砕して 350mesh以下の粒度とすることによりいずれも $MgZn_2$ 型結晶構造をもった本発明水素吸蔵合金 1~22、比較水素吸蔵合金 1~10、および従来水素吸蔵合金をそれぞれ製造した。

ついで、この結果得られた各種の粉末状水素吸蔵合金を活物質として用い、まず、これにポリビニールアルコール (PVA) の 2% 水溶液を添加してペースト化した後、95% の多孔度を有する市販の Ni ウィスカー不織布に充填し、乾燥し、さらに加圧して、平面寸法: 42mm × 35mm にして、厚さ: 0.60~0.65mm の形状 (活物質充填量: 約 2.8g) とし、これの一边にリードとなる Ni 薄板を溶接により取付けて負極を製造し、一方正極として同寸法の Ni 焼結板を 2 枚用意し、これを前記負極の両側に配置し、30% KOH 水溶液を注入することにより密閉型 Ni - 水素蓄電池を製造した。

なお、この結果得られた各種の蓄電池を、いずれも開放電池とし、かつ正極の容量を負極の容量より著しく大きくすることにより負極の容量を測

定し易くした。

また、上記比較水素吸蔵合金 1~10 は、いずれも構成成分のうちのいずれかの成分含有量 (第 1 表に裏印を付す) がこの発明の範囲から外れた組成をもつものである。

つぎに、これらの各種の蓄電池について、充放電速度: 0.2C、充電電流量: 負極容量の 130% の条件で充・放電試験を行い、1 回の充電と放電を 1 サイクルとし、140 サイクル後、280 サイクル後、および 420 サイクル後における放電容量をそれぞれ測定した。

また、さらに第 1 表に示される組成をもった各種の粉末状水素吸蔵合金を用い、平面サイズを 90mm × 40mm、厚さ: 0.60~0.65mm として、容量: 1450~1500mAh (活物質充填量: 約 6g) とする以外は、上記の充・放電試験で用いた蓄電池の負極板と同一の条件で負極板を製造し、一方正極板は、95% の多孔度を有する Ni ウィスカー不織布に水酸化ニッケル $[Ni(OH)_2]$ を活物質として充填し、乾燥し、さらにプレス加工した後、リ-

ドを取付けて、平面寸法: 70mm × 40mm、厚さ: 0.65~0.70mm の形状 (容量: 1000~1050mAh) とすることにより製造し、この結果得られた負極板と正極板を、セパレータを介してうず巻き状にした状態で、電解液と共にケース (これは端子と兼用) の中に収容した構造の密閉型 Ni - 水素蓄電池とした。なお、この蓄電池においては、正極容量より負極容量を大きくして正極側の蓄電池を構成した。

また、これらの蓄電池に対する自己放電試験は、まず室温で 0.2C (200mA) で 7 時間充電し、ついで蓄電池を 45℃ に温度セットしてある恒温槽中に閉路状態 (電池に負荷をかけない状態) で、240 時間および 480 時間放置し、放置後、とり出して、室温で 0.2C (200mA) 放電を行ない、容量残存率を求めることにより行なった。

さらに、同じく第 1 表に示される成分組成をもった各種の水素吸蔵合金について、一般に Huey 試験と呼ばれている方法を用い、試験片を上記のインゴットより切り出してプラスチック樹脂に埋

め込み、腐食面をエメリーペーパー # 800 で研磨仕上げした状態で、コールドフィンガー型コンデンサー付三角フラスコに装入し、沸騰した 35% KOH 水溶液中に 120 時間保持の条件でアルカリ電解液腐食試験を行ない、試験後の腐食減量を測定した。これらの測定結果を第 1 表に示した。

〔発明の効果〕

第 1 表に示される結果から、本発明水素吸蔵合金 1~22 は、いずれも従来水素吸蔵合金に比して、アルカリ電解液に対してすぐれた耐食性を示し、さらにこれを密閉型 Ni - 水素蓄電池の負極活物質として用いた場合、蓄電池は高容量をもつようになり、従来水素吸蔵合金を用いた蓄電池に比して充・放電サイクルを繰り返した場合の容量低下が著しく小さいという好ましい結果を示すことが明らかであり、一方比較水素吸蔵合金 1~10 に見られるように、構成成分のうちのいずれかの成分含有量でもこの発明の範囲から外れると、本発明水素吸蔵合金に比して、アルカリ電解液に対する耐食性、並びにこれを蓄電池の負極活物質として

用いた場合の蓄電池の放電容量および自己放電のうちの少なくともいずれかの特性が劣ったものになることが明らかである。

上述のように、この発明の水素吸蔵Ni-Zr系合金は、アルカリ電解液に対する耐食性にすぐれているほか、特に密閉型Ni-水素蓄電池の負極活物質として用いた場合に、負極活物質に要求される特性をすべて十分満足する状態で具備しているので、蓄電池の自己放電が著しく低減し、さらに長いサイクル寿命に亘って大きな放電容量が確保されるようになるなど工業上有用な特性を有するのである。

出 願 人 : 三 菱 金 属 株 式 会 社

代 理 人 : 富 田 和 夫 外1名